

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-330650

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C07C 43/20
C07C 41/30
C07C 43/215
C07C 43/225
C07C 43/23
C07C 47/277
C07C 49/255
C07C 57/40
C07C 57/42
C07C205/17
C07C205/32
C07C233/11
C07C255/13
C07C313/06
C07C321/10
C07D213/30
C07D295/08
C07D303/27
C07D493/14
C09B 57/00
G02F 1/13
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-128598

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1994

(72)Inventor : KAWADA KEN

(54) METHOD FOR SYNTHESIZING TRIPHENYLENE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for efficiently synthesizing a triphenylene ring useful as a mother nucleus for discotic liquid crystal.

CONSTITUTION: (1) The characteristic of this method for synthesizing a 2,3,6,7,10,11-hexaalkoxy-substituted triphenylene is that concentrated sulfuric acid is added to a mixture of at least a 1,2-dialkoxybenzene and an aqueous solution of ferric chloride. Or (2) a 1,2-dialkoxybenzene is reacted in the presence of at least concentrated sulfuric acid and ferric sulfate to provide a method for synthesizing a 2,3,6,7,10,11-hexaalkoxy-substituted triphenylene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3506768

[Date of registration]

26.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-330650

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 43/20		D 7419-4H		
41/30				
43/215				
43/225		Z 7419-4H		
43/23				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-128598

(22) 出願日 平成6年(1994)6月10日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河田 肇

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 トリフェニレン化合物の合成方法

(57) 【要約】

【目的】 ディスコティック液晶の母核として有用なトリフェニレン環を効率的に合成する方法を提供する。

【構成】 (1) 少なくとも1, 2-ジアルコキシベンゼン及び塩化第二鉄水溶液の混合物中に濃硫酸を添加することを特徴とする、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシ置換トリフェニレンの合成方法、または

(2) 1, 2-ジアルコキシベンゼンを、少なくとも濃硫酸と硫酸第二鉄の存在下で反応させることを特徴とする、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシ置換トリフェニレンの合成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1, 2-ジアルコキシベンゼン及び塩化第二鉄水溶液の存在する混合物中に濃硫酸を添加することを特徴とする、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシ置換トリフェニレンの合成方法

【請求項 2】 1, 2-ジアルコキシベンゼンを、少なくとも濃硫酸と硫酸第二鉄の存在下で反応させることを特徴とする、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシ置換トリフェニレンの合成方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はディスコティック液晶の代表的母核であるトリフェニレン環の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、液晶表示素子はワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、テレビなどに広く用いられるようになり、それに関連する素材、装置などの開発に関わる産業活動が活発に行なわれている。液晶表示材料の根本をなす素材である液晶化合物についても活発に研究開発が行なわれ、数多くの化合物が開発されてきた。これらの化合物は、表示素子に限らず、種々の用途の開発に向けさらに応用が検討されている。従来からよく知られ、よく利用されている棒状の液晶化合物に加え、最近では円盤状の液晶化合物、いわゆるディスコティック液晶化合物が注目を浴びるようになった。

【0003】 ディスコティック液晶化合物として代表的なもの、C. Destrade らの研究報告、*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 71巻、111頁(1981年)に記載されているように、例えばベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルセン誘導体、フタロシアン誘導体等が挙げられ、一般的にこれら分子の中心母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその側鎖として放射状に置換された構造である。なかでも、トリフェニレン誘導体は、光学的な機能性素子の形成に有利なディスコティックネマティック相を形成しやすく魅力のある化合物である。

【0004】 本発明の合成方法の対象となる 2, 3,

6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシ置換トリフェニレン化合物は、現在報告されているトリフェニレン系液晶のほとんどの母核に用いられる重要な合成中間体である。その合成方法は、*Macromol. chem. Rapid Communication.* 第4巻、812頁(1983年)に記載されており、1, 2-ジメトキシベンゼンの酸化的三量化反応によってヘキサキスメトキシ置換体として得られるが、その一工程に10日間を要する。より好ましい方法として *Advanced Materials*、第2巻40頁(1990年)に記載される合成方法がある。しかし、この方法でも塩化

第二鉄と濃硫酸もしくは70vol%希硫酸を混合した際、あるいは1, 2-ジメトキシベンゼンを後添加した際にしばしば激しい発泡を伴い、反応混合物が容器から溢れ出ることがあり、さらに反応完了に24時間を要するという操作性・作業効率上の欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、ディスコティック液晶の母核として有用なトリフェニレン環を効率的に合成する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、少なくとも1, 2-ジアルコキシベンゼン及び塩化第二鉄水溶液の存在する混合物中に濃硫酸を添加することを特徴とする、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシ置換トリフェニレンの合成方法、あるいは、1, 2-ジアルコキシベンゼンを、少なくとも濃硫酸と硫酸第二鉄の存在下で反応させることを特徴とする、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシ置換トリフェニレンの合成方法の開発によって達成された。

【0007】 以下に、本発明を詳細に説明する。請求項1に記載の方法は *Advanced Materials*、第2巻40頁(1990年)に記載される合成方法及び基本的には同様の反応試剤即ち塩化第二鉄・濃硫酸・1, 2-ジアルコキシベンゼンを用いる。しかし、その文献記載の方法即ち三者の混合またはそれらをどの順番で混合しても、恐らく塩化鉄の濃硫酸中での溶解に伴うアニオン交換によって発生すると考えられる多量の塩酸ガスのために、または懸濁液の粘度が上昇して、攪拌効率が著しく低下するために、温和な条件で反応を進行させることは極めて困難であることがわかった。即ち塩酸ガスによって、内容物の体積が急激に増加し、容器からしばしば溢れ出た。これは、工業的に製造するようなスケールでは、非常に大きな問題である。

【0008】 そこで、本発明の著者は、塩酸ガスが発生しても、内容物の体積増加に至らない方法について鋭意検討した結果、70vol%希硫酸ではなく、1, 2-ジアルコキシベンゼンの共存した塩化第二鉄の水溶液中に濃硫酸を徐々に添加することで、極めて穏やかに反応を進行させることができたことを見出した。さらに高効率で反応が進行し、好収率で目的物が得られることがわかった。また塩化第二鉄は、無水塩を用いた場合、溶解時の発熱が激しいため、含水塩(六水塩が市販されている)を用いる方が好ましい。

【0009】 一方、請求項2に記載の方法は1, 2-ジアルコキシベンゼンの酸化的三量化反応において、恐らく塩化第二鉄の濃硫酸中での溶解に伴うアニオン交換によって発生すると考えられる多量の塩酸ガスを抑制するために硫酸第二鉄を用いるもので、室温下、温和な条件で反応が進行し、しかも6時間程度の短い時間で目的物

が優先的に得られることが特徴である。この反応は、第二鉄イオンが原料の1, 2-ジアルコキシベンゼンを酸化しながら、三量化し、自らは第一鉄イオンに還元されるものであるが、一瞬の内に青藍色に変化し、鉄イオンのフェノールへの配位による典型的な呈色反応に類似の錯形成が行なわれて、反応が進行するものと考えられる。また、高速液体クロマトグラフィーによる反応追跡により、この反応は1, 2-ジアルコキシベンゼンと硫酸第二鉄の両者を混合して間も無く、最終生成量の～50%が既に生成しており、酸化反応自体は非常に速く進行することが推測される。

【0010】1, 2-ジアルコキシベンゼンの2つのアルコキシ基は、互いに同じでも異なっても良く、無置換でも置換されていても良い。アルコキシ基のアルキル部分は、直鎖でも枝分かれしても良く、主鎖を成す原子数は1ないし22が好ましく、さらに1ないし10が好ましい。例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、ペンチロキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチロキシ基、オクチロキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基が挙げられる。

【0011】置換アルコキシ基の置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ホルミル基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、オキシラン基、アリールオキシ基、アリール基、複素環基、アルケニル基、アルキル基、アシル基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールチオ基、アリールチオ基が挙げられる。置換アルコキシ基の例としては、2-クロロエトキシ基、4-ヒドロキシプロポキシ基、2-シアノエトキシ基、2-ニトロエトキシ基、2-ピペリジノエトキシ基、3-オキソプロピルオキシ基、2-カルバモイルエトキシ基、4-スルファモイルプロトキシ基、3-カルボキシプロピルオキシ基、2-スルホエトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-ブトキシエトキシ基、2-ベンジルオキシエトキシ基、2-オキシラニルエトキシ基、3-フェノキシプロピルオキシ基、フェネチルオキシ基、2-(2-ピリジル)エトキシ基、3-ブチルオキシ基、プロパギルオキシ基、4-オキソベンチルオキシ基、3-ベンゾイルプロピルオキシ基、2-アセチルアミノエトキシ基、2-エチルチオエトキシ基、4-フエニルチオプロキシル基等が挙げられる。

【0012】また、隣接したアルコキシ基が互いに連結する二価の基としては、アルキレンジオキシ基やフェニレンジオキシ基が挙げられ、その例としては、エチレンジオキシ基、シクロヘキサン-1, 2-ジオキシ基、ヘキサ-3, 4-ジオキシ基、1, 2-フェニレンジオキシ基等が挙げられる。

【0013】好ましい置換基は、用途によって異なるた

め、限定することはできないが、この合成法による収率の点では、無置換のアルコキシ基が好ましく、さらに、炭素数の少ないメトキシ基、エトキシ基、エチレンジオキシ基が好ましい。

【0014】濃硫酸を添加する場合の合成条件に関しては、1, 2-ジアルコキシベンゼンを1, 0mo l用いる場合のスケールで説明する。濃硫酸、1, 2-ジアルコキシベンゼン、塩化鉄の三者を混合する順序が重要であり、少なくとも塩化第二鉄の水溶液と1, 2-ジアルコキシベンゼンの混合物の存在下、濃硫酸を徐々に加えるのである。塩化鉄が固体で存在する場合、硫酸に接触すれば、直ちにアニオン交換して塩酸ガスが発生する。これは、塩化鉄結晶の表面から起こるために、結晶を含む懸濁液では、そのガスがすぐに抜け切らず懸濁液の体積が膨張することになる。しかも、そこに1, 2-ジアルコキシベンゼンが共存すると、恐らくその界面で酸化反応も併行して起こるため、塩化鉄もしくは硫酸鉄の溶解が促進され、その結果アニオン交換も促進されるために塩酸ガスはさらに激しく発生するものと推測される。この点で塩化鉄が溶解していることはこの反応には非常に好ましいことであり、さらに1, 2-ジアルコキシベンゼンの共存によって酸化反応も併行して行なわせることができ、穏やかな塩酸ガスの発生に寄与しているものと思われる。

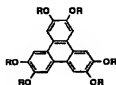
【0015】用いる水の量は0.5～1.5リットルの添加が好ましいが、塩化第二鉄の六水塩を用いる場合には、その結晶水を含めた量で反応を行なうことができる。反応温度は、20～60℃が好ましいが、1, 2-ジアルコキシベンゼンの溶解度に応じて水、スルホランなどの親水性の不活性溶媒で希釈してもよい。しかし、溶媒の希釈量が増加すると反応が遅くなる傾向があり、水を含めて2リットル以下が好ましい。濃硫酸は1.5～4リットルが好ましく、さらに2～2.5リットルが好ましい。硫酸第二鉄は3.0～6.0mo lが好ましく、さらに4.0～5.0mo lが好ましい。反応時間は10～40時間が好ましく、さらに15～30時間が好ましい。

【0016】濃硫酸と硫酸第二鉄が存在する場合の合成条件に関しても、1, 2-ジアルコキシベンゼンを1, 0mo l用いる場合のスケールで説明する。濃硫酸、1, 2-ジアルコキシベンゼン、硫酸鉄の三者を混合する順番は、攪拌の操作上の容易さから、硫酸鉄を溶媒量の濃硫酸中に懸濁混合させ、その後、1, 2-ジアルコキシベンゼンを添加するのが好ましい。この反応には水の共存が好ましいが、それは恐らく硫酸鉄の溶解を促進するためであらうと思われる。その水の量は0.5～1.5リットルの添加が好ましいが、硫酸第二鉄の六水塩を用いる場合には、その結晶水だけでも反応は進行する。反応温度は、20～60℃が好ましいが、1, 2-ジアルコキシベンゼンの溶解度に応じて水、スルホラン

などの親水性の不活性溶媒で希釈するのが好ましい。しかし、溶媒の希釈量が増加すると反応が遅くなる傾向があり、水を含めて 2 リットル以下が好ましい。濃硫酸は 1.5 ~ 4 リットルが好ましく、さらに 2 ~ 2.5 リットルが好ましい。硫酸第二鉄は 3.0 ~ 6.0 mol が好ましく、さらに 4.0 ~ 5.0 mol が好ましい。反応時間は 2 ~ 24 時間が好ましく、さらに 4 ~ 10 時間が好ましい。以下に、本発明の合成方法によって得られる 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシトリフェニレンの具体例を示す。

【0017】

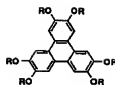
【化 1】






化合物 No.	R
C-1	-CH ₃
C-2	-C ₂ H ₅
C-3	-C ₃ H _{7-n}
C-4	-C ₄ H _{9-n}
C-5	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₂ H _{5-n}
C-6	-C ₈ H _{11-n}
C-7	-C ₈ H _{17-n}
C-8	-C ₁₀ H _{21-n}

【0018】

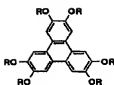
【化 2】



化合物 No.	R
C-9	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃
C-10	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
C-11	-CH ₂ C≡CH
C-12	-C ₂ H ₄ CN
C-13	-C ₂ H ₄ Cl
C-14	-CH ₂ 
C-15	-C ₂ H ₄ 
C-16	-C ₂ H ₄ OH
C-17	-C ₂ H ₄ 
C-18	-C ₂ H ₄ SO ₂ H
C-19	-C ₂ H ₄ SC ₂ H ₅

【0019】

【化 3】



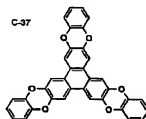
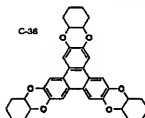
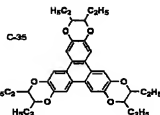
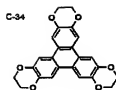
化合物 No.

R

C-20	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
C-21	$-\text{C}_2\text{H}_5$
C-22	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$
C-23	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$
C-24	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{NH}_2$
C-25	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$
C-26	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{H}$
C-27	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$
C-28	$-\text{C}_2\text{H}_5$
C-29	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$
C-30	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$
C-31	$-\text{C}_2\text{H}_5$
C-32	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$
C-33	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-}$

【0020】

【化4】



【0021】

【実施例】以下に、本発明の請求項1に記載の合成方法を用いたトリフェニレン環の合成例を示す。

（実施例1）

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサメトキシトリフェニレン（C-1）の合成

2リットルの三口フラスコに温水135mlを入れ、塩化第二鉄・6水塩230gを完全に溶解させた後、1, 2-ジメトキシベンゼン（ペラトロール）30gを添加した。次に、メカニカルスターで激しく攪拌しながら、室温下、濃硫酸490mlを2時間かけて徐々に添加した。24時間後、氷水2リットルを徐々に添加し、一時間後、反応混合物をガラスフィルターで濾過し、目的物の結晶23g（77%）を得た。

（実施例2）次に、本発明の請求項2に記載の合成方法を用いたトリフェニレン環の合成例を示す。

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサメトキシトリフェニレン（C-1）の合成

氷冷した2リットルの三口フラスコに氷水135mlを入れ、メカニカルスターで激しく攪拌しながら、室温下、濃硫酸490mlを徐々に添加した。さらに硫酸第二鉄・n水塩（一般的には6~9水塩と言われる）27

5 g を添加した後、内温 45℃で、1, 2-ジメトキシベンゼン（ペラトロール）30 g を徐々に添加した。4 時間後、氷冷下、氷水 2 リットルを徐々に添加し、さらに一時間後、反応混合物をグラスフィルターで濾過し、目的物の結晶 10 g（33%）を得た。

（比較例）氷冷した 2 リットルの三口フラスコに氷水 135 ml を入れ、メカニカルスターで激しく攪拌しながら、室温下、濃硫酸 490 ml を徐々に添加した。さらに塩化第二鉄 150 g を徐々に添加したが、入れた直後に激しい発泡と発熱を伴った。1 時間で添加を終え

た後、内温 45℃で、1, 2-ジメトキシベンゼン（ペラトロール）30 g を徐々に添加し始めたが、直ちに青藍色に着色し、5 g を添加した時点で内容物の体積が増加し始め、そのまま徐々に溢れ出た。

【0022】

【発明の効果】請求項 1 に記載の方法によれば、塩酸ガスの発生がないか、極めて穏やかで、安全にかつ短時間に酸化的三量化が進行し、目的物を好収率で得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 7 C 47/277				
49/255	B	9049-4H		
57/40		9450-4H		
57/42		9450-4H		
205/17		7537-4H		
205/32		7537-4H		
233/11		9547-4H		
255/13				
313/06				
321/10				
C O 7 D 213/30				
295/08	Z			
303/27				
493/14				
C O 9 B 57/00		Z		
G O 2 F 1/13	500			
// C O 7 B 61/00	300			